BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

BIBROMCYMOLS

(STELLUNG DER BROMATOME.)

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

EUGEN KIRSCH

AUS ST. WENDEL.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0065

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Unter den, zwei Seitenketten enthaltenden, Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe hat das Cymol seit seiner Entdeckung den Chemikern Veranlassung zu eingehenden Untersuchungen gegeben. Es findet sich bekanntlich in dem Römisch-Kümmelöl neben dem Aldehyd der Cuminsäure fertig gebildet vor, woraus es die Chemiker Gerhard und Cahours zuerst durch Destillation mit Aetzkali darstellten. Ferner ist es neben anderen Bestandtheilen in den ätherischen Oelen von Psychotis Ajowan, Eucalyptus globulus, Cicuta virosa enthalten und entsteht beim Erhitzen der verschiedensten Terpene, wie Terpentinöl, Citronenöl mit Jod oder concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Zersetzen der Dibromide dieser Kohlenwasserstoffe mit Natrium, alkoholischem Kali oder Anilin. Ausserdem bildet es sich bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Carvacrol und Thymol, sowie endlich bei der Destillation des Kamphers mit wasserentziehenden Agentien, wie Chlorzink, Schwefelphosphor und Phosphorsäureanhydrid.

Das zu meinen Untersuchungen verwandte Cymol ist aus Kampher durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid erhaltenes Normalmethylpropylbenzol, das ich aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezog.

Die Darstellung desselben nach der von Kekulè angegebenen Methode ist folgende: Man mischt gepulverten Kampher mit Phosphorsäureanhydrid möglichst gut in solchen Verhältnissen, dass theoretisch die Bildung von Metaphosphorsäure neben Cymol gesichert ist. Das

Gemisch wird im Sandbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt. Sehr bald beginnt eine schwache Reaktion, die sich durch Bräunung des Kolbeninhalts vom Boden aus kundgibt und ziemlich rasch verbreitet. Man löscht dann die Flamme aus und erwartet das Ende der Reaktion. Von der fest auf dem Boden aufsitzenden Metaphosphorsäure entfernt man das rohe Cymol durch Abgiessen, kocht letzteres zweimal über wenig Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler und destillirt zwei- bis dreimal über blankes Natrium. Man erhält so durchschnittlich sechzig bis achtzig Prozent Ausbeute eines probehaltigen Cymols.

Von Halogenderivaten des Cymols sind bis jetzt nur Chlor- und Bromprodukte bekannt. Zinke und Landolph [1]) erhielten ein Monobromcymol durch langsames Eintröpfeln von Brom in Cymol, in dem etwas Jod aufgelöst war, unter Anwendung einer Kältemischung als eine wasserhelle, constant bei 228—229° C. siedende Flüssigkeit. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhielten sie daraus eine mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 203—204° C. schmelzende Bromtoluylsäure. Dieselbe löst sich schwer in kaltem Wasser, weniger schwer in heissem und krystallisirt aus letzterem in weissen, glänzenden Blättchen. Leicht löslich dagegen ist sie in Aether und Chloroform. Ihr Calciumsalz ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer löslich das Bariumsalz.

Ausserdem kennt man von Halogensubstitutionsprodukten des Cymols noch Monochlor-, Dichlor- und Bibromcymol.

Ersteres erhielt E. v. Gerichten [2]) in ähnlicher Weise wie Zinke und Landolph das Monobromderivat als eine fast geruchlose, bei 208—211° C. siedende

---

[1]) Annal. 172, S. 310.

[2]) Berl. Ber. X 1249 u. XI 364.

(Quecksilbersäule halb in Dampf) Flässigkeit. Bei der Oxydation dieses Chlorcymols bildet sich eine Chlortoluylsäure, die in grossen Blättchen krystallisirt und bei 194—195° C. schmilzt.

Ausser diesem aus normalem Cymol dargestellten Monochlorprodukt erhielten Kekulé und Fleischer[1]) noch ein Chlorcymol, das bei 214° C. siedet, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Carvacrol.

Aus Thymol erhielt E. v Gerichten[2]) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein Chlorcymol, dessen Siedepunkt bei 208—210° C. liegt und dessen Chloratom zur Propylgruppe in der Orthostellung steht, während in dem durch direkte Chlorirung des Cymols oder aus Carvacrol erhaltenen das Chloratom die der Methylgruppe benachbarte Stellung einnimmt. Letzteres gibt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Chlortoluylsäure, $C_6H_3Cl\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$, während man aus ersterem unter gleichen Verhältnissen eine Säure erhält, der entweder die Formel $C_6H_3Cl\begin{matrix}COOH\\C_3H_7\end{matrix}$ oder $C_6H_3Cl\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}CH_2COOH$ zukommt, also entweder als eine Chlorparanormalpropylbenzoesäure oder eine Chlorparamethylhydrozimmtsäure anzusehen ist.

Ein Dichlorcymol stellte Valentiner[3]) dar durch Einleiten von Chlor in Monochlorcymol. Er erhielt dasselbe als eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 237—246° C.

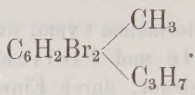
Claus und Wimmel[4]) erhielten ein Bibromcymol durch langsames Eintröpfeln von Brom in mit Jod versetztes Cymol, das von einer Kältemischung umgeben war.

---

[1]) Berl. Ber. VI. 1090.
[2]) Berl. Ber. XI, 1719.
[3]) Inaug.-Dissert. Erlangen 1879.
[4]) Berl. Ber. 1880. S. 902.

Darstellung des Bibromcymols.

(Bibrommethylnormalpropylbenzol.



Da bekanntlich für die conjugirten Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen die Regel gilt, dass die Substitution des Halogens nur dann im Kern eintritt, wenn man auf dieselben in der Kälte oder, nachdem man zuvor Jod darin aufgelöst hat, mit den betreffenden Halogenen einwirkt, während in der Hitze und ohne Anwendung von Jod die Substitution mit Vorliebe in der Seitenkette vor sich geht, und da bei längerer Einwirkung eine Erwärmung kaum zu vermeiden ist, so führte ich die Bromirung des Cymols unter gleichzeitiger Anwendung von Jod und einer Kältemischung aus. Vor der Verarbeitung wurde das Cymol erst durch Fractioniren von den zu niedrig und zu hoch siedenden Antheilen befreit und nur der constant bei 175° C. übergehende Kohlenwasserstoff in Gebrauch genommen. In je 100 Gramm desselben wurden 10 Gramm Jod gelöst und die Lösung in einen Kolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen wurde. In die eine Durchbohrung brachte ich einen Scheidetrichter, in dem sich 250 Gramm Brom befanden, während die andere durch eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre verschlossen wurde, durch welche die bei der Bromirung entstehenden, die Athmungsorgane so sehr belästigenden, Dämpfe von Bromwasserstoffsäure vermittelst eines Schlauches in ein mit verdünnter Natronlauge gefülltes Gefäss geleitet und somit unschädlich gemacht werden konnten.

Ein Ueberschuss von Brom wurde genommen, weil sich ein geringer Verlust desselben durch Verflüchtigung

kaum vermeiden lässt, sowie weil trotz der grössten Vorsichtsmassregeln eine Bromirung, wenn auch in ganz untergeordnetem Masse in den Seitenketten stattfindet. Das Brom wurde ganz allmählig während 12 Stunden in den in einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis stehenden Kolben tröpfeln gelassen. Beide Körper wirkten sofort beim Zusammentreffen auf einander ein, was aus dem Entstehen der gleichzeitig gebildeten Bromwasserstoffsäure geschlossen wurde. Nach beendigter Reaktion wurde der Kolbeninhalt zur Entfernung des Jods und der gelösten Bromwasserstoffsäure ganz allmählig mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss versetzt, tüchtig umgeschüttelt, das Gemisch in einen Scheidetrichter gebracht, das rohe Bibromcymol von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und noch einigemal mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wurde es in eine Retorte gegossen und mit Wasserdämpfen überdestillirt, wobei es sich als schwach gelb gefärbte, schwere, ölige Flüssigkeit auf dem Boden der Vorlage ansammelte, während die Hauptverunreinigung als schmierige Masse in der Retorte zurückblieb. Das überdestillirte Bibromcymol wurde nun mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt, behufs vollständiger Entwässerung mit Chlorcalcium geschüttelt, einige Stunden damit stehen gelassen, dann filtrirt und so lang über festes Aetzkali destillirt, bis es als völlig farblose Flüssigkeit überging. Die Rectification über Aetzkali wurde vorgenommen, um die in geringer Menge entstandenen Substitutionsprodukte, in denen Brom an Stelle des Wasserstoffs in den Seitenketten getreten ist, zu zerstören. Die auf diese Weise entstehenden Körper werden nämlich beim Erhitzen mit Aetzkali zersetzt unter Bildung von Alkoholen, während letztere durch weiteres Aetzkali verharzen und als schmierige Masse im Destillationskolben zurückbleiben.

Das so erhaltene Produkt bestand grösstentheils aus

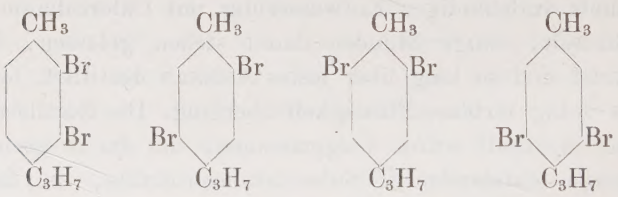
Bibromcymol und war nur noch mit etwas Cymol und Monobromcymol verunreinigt, von denen ich es durch mehrmaliges Fractioniren trennte, während ich den von 270—274° C. übergehenden Theil als reines Bibromcymol auffing.

Das reine Bibromcymol ist nach Wimmel eine klare, farb- und geruchlose, etwas lichtbrechende, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,596 bei 14° C.; in Wasser ist es unlöslich.

Bei der Darstellung des Bibromcymols kommt es vor Allem darauf an, dass man das Brom während gleichzeitiger guter Abkühlung und möglichst langsam auf's Cymol einwirken lässt, weil es nur unter diesen Bedingungen gelingt, fast ausschliesslich den Wasserstoff im Kern zu substituiren. Verfährt man auf die angegebene Weise, so ist die Ausbeute eine recht gute und erhielt ich beispielsweise aus 100 Gramm Cymol 150 Gramm des reinsten, zweifach gebromten Kohlenwasserstoffs.

Der Theorie nach sind folgende vier Isomere des Bibromcymols möglich:

I. II. III. IV.



Welche von diesen Formeln das nach oben beschriebener Methode dargestellte Bibromcymol repräsentirt, war bisher noch nicht nachgewiesen und habe ich mich auf die gütige Veranlassung des Herrn Professor Claus eingehend mit dem Studium dieser Stellungsfrage beschäftigt.

Wimmel[1]) glaubt aus den Oxydationsvorgängen des Bibromcymols den Schluss ziehen zu dürfen, dass ein Bromatom zur Methylgruppe, das andere zur Propylgruppe in benachbarter Stellung stehe, während die beiden Bromatome untereinander sich entweder in Ortho- oder Para-Stellung befinden können.

Meyer[2]) unternahm das Studium von concentrirter Salpetersäure sowie rauchender Schwefelsäure auf Bibromcymol, konnte jedoch aus den erhaltenen Produkten keine endgültige Schlussfolgerung auf die Stellung der Bromatome machen. Aus der Analogie, welche das von ihm erhaltene Dinitrobibromtoluol mit α-Dinitro-Chlor- und Brom-Benzol zeigt, folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass im Bibromcymol je ein Bromatom die benachbarte Stellung zur Methyl- und Propylgruppe einnimmt. Bei Abnahme dieser Stellung sind zwei isomere Sulfonsäuren zu erwarten, mit deren Darstellung sich Mitteis[3]) beschäftigte. Derselbe erhielt die eine stets in überwiegender Menge, während die andere sich in so untergeordnetem Masse gebildet hatte, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht vorgenommen werden konnte.

Um diese Frage zu erledigen suchte ich aus dem Bibromcymol durch Oxydation eine Bibromterephtalsäure zu erhalten und aus dieser die entsprechende Bibrombenzoësäure, resp. das Bibrombenzol darzustellen, um aus den bekannten Stellungsverhältnissen dieser Verbindungen einen Schluss auf die Stellung der beiden Bromatome im Bibromcymol ziehen zu können. Wimmel[4]) versuchte schon mit den verschiedensten Oxydationsmitteln auf Bibromcymol einzuwirken. Bei seinen Untersuchungen fand er, dass ein Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure und ebenso Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur schwierig auf Bibromcymol einwirken, dass aber, wenn die Einwirkung einmal begonnen hat, dieselbe direkt bis zur Verbrennung des Kohlenwasserstoffs zur Kohlensäure fortschreitet. Bei der Oxydation

---

[1]) Freiburg. Inaug.-Dissert. 1880.
[2]) „ „ 1881.
[3]) „ „ 1882.
[4]) „ „ 1880.

mit Chromsäure in Eisessiglösung erhielt er eine Säure von der Formel $C_6H_2Br_2 \begin{cases} COOH \\ C_3H_7 \end{cases}$ oder $C_6H_2Br_2 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2\text{-}CH_2.COOH \end{cases}$ die er vorläufig mit dem Namen „Bibromcymolsäure“ belegte, da er seine Untersuchungen noch nicht so weit ausgedehnt hatte, um entscheiden zu können, ob die Oxydation sich auf die Methyl- oder Propylgruppe geworfen hatte. Auch dem Studium dieser Oxydationsverhältnissen habe ich mich unterzogen und werde mir erlauben, später wieder darauf zurückzukommen.

Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhielt Wimmel eine Bibromtoluylsäure, Bibromterephtalsäure und eine dritte, noch nicht näher untersuchte Säure, deren Schmelzpunkt zwischen 180 und 200° C. lag, untermischt mit harzartigen Produkten, die, wie meine Untersuchungen ergaben, aus Bibromcymol bestanden, das sich im Uebergangsstadium vom Kohlenwasserstoff zur Säure befand. Da diese verschiedenen Substanzen sich nur sehr schwierig von einander trennen lassen, nahm ich die Oxydationsversuche mit Salpetersäure unter Aenderung der Concentrations- und Mengenverhältnissen wieder auf, sowie später unter Anwendung von Druck und ist es mir gelungen, eine sechszigprocentige Ausbeute an reiner Bibromterephtalsäure zu erhalten.

Darstellung der Bibromterephtalsäure.

Versuch I.

Zwei Gramm Bibromcymol wurden mit zwanzig Gramm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,20 zehn Stunden lang in einem Kölbchen mit Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die enstandene schmierige Masse mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag zeigte unconstante Schmelzpunkte und war jedenfalls ein Gemisch verschiedener Säuren.

Versuch II.

Diesmal wandt ich eine Säure vom spec. Gewicht 1,35 an und kochte zwei Gramm des Kohlenwasserstoffs mit zwanzig Gramm derselben während zwölf Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten hatten sich zahlreiche Krystalle ausgeschieden, während das noch nicht oxydirte Bibromcymol in eine schmierige Masse übergegangen war. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden gesammelt, in Natriumcarbonat gelöst, filtrirt und mit Salzsäure wieder gefällt. Die Untersuchung ergab, dass dieselben ein Gemenge mehrerer Säuren waren.

Versuch III.

Zwei Gramm Bibromcymol wurden mit fünfzig Gramm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,06 in eine Röhre eingeschlossen und fünf Stunden auf 150° C. erhitzt. Nach dem Erkalten waren nur wenige Krystalle in der

Röhre sichtbar, es hatte demnach nur eine geringe Einwirkung stattgefunden. Die Röhre wurde nun noch während drei Stunden auf 170° C. erhitzt. Diesmal hatten sich nach dem Erkalten mehr Krystalle ausgeschieden, doch war der grösste Theil des Kohlenwasserstoffs unangegriffen geblieben. Beim Oeffnen der Röhre war ein nur sehr schwacher Druck bemerkbar.

Versuch IV.

Eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,12 verwandte ich zu diesem Versuch und erhitzte 30 Gramm derselben mit 2 Gramm des Kohlenwasserstoffs 5 Stunden lang auf 170° C. In der Röhre, aus der beim Oeffnen die gebildete Kohlensäure unter stärkerem Druck strömte, fand sich eine Menge kleiner grünlich gefärbter Krystalle vor, während der flüssige Inhalt ebenfalls eine grüngelbe Farbe angenommen hatte. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, in Natriumcarbonat gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung der noch anhaftenden gefärbten Flüssigkeit nochmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die Säure, welche schon eine ziemlich weisse Farbe angenommen hatte, war noch mit einer schmierigen Masse verunreinigt, von der sie durch partielles Fällen gereinigt werden musste. Sie wurde wieder in Natriumcarbonat gelöst, allmählig so viel Salzsäure zugesetzt, bis sie rein weiss gefällt zu werden begann, dann tropfenweise so viel Natriumcarbonatlösung hinzugefügt, dass nur die gefällte Säure, nicht aber die zuerst ausgeschiedene schmierige Masse wieder gelöst wurde. Diese Operation wurde mehrmals wiederholt und die Schmiere fast vollständig aus der Lösung entfernt, aus der nach dem Filtriren und Versetzen mit Salzsäure ein fast reinweisser Niederschlag erhalten wurde. Letzteren kochte ich mit Barythydrat, fällte den überschüs-

sigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirte den kohlensauren Baryt ab und erhielt aus dem Filtrat mittelst Salzsäure die Säure in schneeweissem Zustande, welche noch mit etwas Wasser ausgewaschen wurde. Unter Erwärmen in Alkohol gelöst und dann mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, krystallisirte dieselbe beim Erkalten in schönen Blättchen aus. Die Analyse ihres Baryumsalzes ergab, dass sie noch mit einer einbasischen Säure verunreinigt war.

Versuch V.

Da sich bei den früheren Versuchen stets noch etwas unoxydirtes Bibrombenzol sowie einbasische Säure vorfand, wurde eine noch grössere Menge Salpetersäure angewandt und zwar auf 2 Gramm Bibromcymol, 40 Gramm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,12. Eine in diesem Verhältniss beschickte Röhre wurde 8 Stunden auf 180° C. erhitzt und dann erkalten gelassen. Beim Oeffnen der Röhre entströmte derselben eine ziemliche Menge Kohlensäure, während sich zahlreiche, weisse, nadelförmige Krystalle ausgeschieden hatten. Diese wurden auf die in Versuch IV beschriebene Weise gereinigt, getrocknet, mit kaltem Eisessig angerührt und einige Stunden damit stehen gelassen, wobei sich die einbasische Säure, wenn solche vorhanden war, zuerst löste. Der Eisessig wurde dann abfiltrirt, die Säure ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol krystallisirt.

Das Bariumsalz wurde analysirt:

0,625 Gramm mit Schwefelsäure im Platintiegel geglüht, gaben 0,2945 Gramm $BaSO_4$ = 27,7% Ba.

Berechnet:	Gefunden:
27,67% Ba	27,7% Ba.

Die Brombestimmung und Elementaranalyse ergaben folgende Resultate:

0,215 Gramm Säure mit Aetzkalk geglüht und das Brom mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,251 Gramm Bromsilber, entsprechend 49,67% Brom. Mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,344 Gramm Säure, 0,369 Grm. Kohlensäure = 0,1106 Gramm C = 28,96% Ce und 0,0415 Gramm Wasser = 0,0046 Gramm H = 1,34% H. Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den durch Berechnung erhaltenen, so ergibt sich, dass die analysirte Säure eine Bibromterephtalsäure ist.

Berechnet:	Gefunden:
Br 49,38%	Br 49,67%
C 29,30 „	C 28,96 „
H 1,23 „	H 1,34 „

Dieselbe ist in Aether, Alkohol und Eisessig leicht löslich; auch löst sie sich in heissem Wasser in geringer Menge auf, während kaltes Wasser kaum etwas zu lösen vermag. In Benzol und Ligroin ist sie nur wenig löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in schönen weissen, aus Eisessig in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättchen. Erhitzt man sie im Oelbad auf circa 300° C., so verkohlt sie ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt sie unter theilweiser Verkohlung und sublimirt in langen, weissen Nadeln.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die aromatischen zweibasischen Säuren beim Erhitzen mit einem Molekül Kalk unter Abspaltung einer Carboxylgruppe in Monocarbonsäuren übergehen und ebenso, dass beim Erhitzen von 2 Molekülen des Kalksalzes einer Dicarbonsäure mit einem Molekül Kalk das Kalksalz der einbasischen Säure entsteht, indem gleichzeitig wieder koh-

lensaurer Kalk gebildet wird. In der Voraussetzung, dass diese Zersetzung auch bei der Bibromterephtalsäure stattfände, suchte ich in dem angegebenen Sinne auf dieselbe einzuwirken.

Versuch I.

1 Gramm Bibromterephtalsäure wurde mit 0,18 Gramm Aetzkalk (CaO) innig gemischt auf ein Uhrglas gebracht, ein Trichter darüber gesetzt und auf dem Sandbade der Sublimation unterworfen. Letztere ging so langsam vor sich, dass sich erst nach 12 Stunden eine genügende Menge Sublimat gebildet hatte, um eine Schmelzpunktbestimmung machen zu können. Im Oelbad bis auf 300° C. erhitzt, war die Substanz noch nicht geschmolzen, konnte also nur aus unveränderter Bibromterephtalsäure bestehen. Diese schmilzt bekanntlich bei 330° C. noch nicht, während sämmtliche Bibrombenzoësäuren, die eventuell nur hätten entstehen können, bei einer nur 150 bis 200° C. niedrigeren Temperatur schmelzen.

Versuch II.

2 Moleküle bibromterephtalsaurer Kalk (2,0 Gramm) wurden mit 1 Molekül gelöschten Kalk (0,204 Gramm) innig gemischt und 12 Stunden lang im Sandbade auf 300° C. erhitzt. Das Gemisch wurde hierauf mit Wasser angerührt, filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und untersucht. Er bestand ausschliesslich aus Bibromterephtalsäure. Das Filtrat wurde nun noch im Scheidetrichter mit Aether geschüttelt und der Aether verdunsten gelassen; aber auch nicht die geringste Spur einer Bibrombenzoësäure blieb als Rückstand.

Versuch III.

Ein wie im vorigen Versuch bereitetes Gemisch wurde in eine Röhre eingeschmolzen und 12 Stunden im

Schiessofen auf 400° C. erhitzt. Diesmal hatte die Substanz eine schwarzbraune Farbe angenommen, war also zum Theil schon verkohlt. Sie wurde wie in Versuch II behandelt, doch war die gewünschte Bibrombenzoësäure nicht nachzuweisen. Die beiden letzten Versuche wurden nun noch in der Art wiederholt, dass ich das Kalksalz mit Natronkalk zu zerlegen suchte. Da auch dieser Versuch misslang, stellte ich mir das Natronsalz dar und erhitzte dieses mit Natronkalk zusammen. Hierbei hatte ich auch keinen Erfolg und ebenso liess sich aus dem Bariumsalz eine Bibrombenzoësäure nicht gewinnen.

Alle Bemühungen, eine Carboxylgruppe aus der Bibromterephtalsäure abzuspalten, waren somit vergeblich und an der grossen Beständigkeit dieser Säure gescheitert. Es blieb mir jetzt nur noch übrig, die Darstellung eines Bibrombenzols aus der Bibromterephtalsäure zu versuchen. 1 Molekül (8,0 Grm.) bibromterephtalsaurer Kalk wurden mit 1 Molekül Kalkhydrat (1,63 Gramm) innig gemischt in eine Röhre gebracht, die an einem Ende zugeschmolzen war, am anderen unter einem stumpfen Winkel ausgezogen wurde, ein Kölbchen vorgelegt und die Röhre im Verbrennungsofen erhitzt. Als Destillat erhielt ich einige Tropfen eines phenolähnlich riechenden Körpers, der vermuthlich in Folge der Einwirkung des Kalks auf das zuerst gebildete Bibrombenzol entstanden war.

Da ich als Ursache dieser Zersetzung die hohe Temperatur im Verbrennungsofen annahm, führte ich einen zweiten Versuch in der Retorte aus, wobei der Verlauf des Prozesses genau beobachtet werden konnte.

In gleicher Weise wie zuvor wurde eine Retorte beschickt, eine U-förmige Röhre als Vorlage angelegt und ganz allmählig erwärmt. Hierbei blähte sich der Inhalt der Retorte so stark auf, dass er ungefähr das Vierfache seines ursprünglichen Volumens annahm. Alsbald traten schwere, weisse Dämpfe in der Retorte auf,

die sich allmählig in der U-Röhre ansammelten nebst einigen Tropfen einer braunen Flüssigkeit von phenolähnlichem Geruch, während gleichzeitig trotz des nur schwachen Erwärmens der Retorteninhalt in's Glühen gerieth und vollständig verkohlte. Derselbe besass die merkwürdige Eigenschaft, nachdem er schon ziemlich abgekühlt war an die Luft gebracht sofort wieder in lebhaftes Glühen zu gerathen. Er wurde nun, um ihn auf einen Gehalt an Bibrombenzol zu prüfen, mit Wasser angerieben und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieb jedoch kein Rückstand.

Es scheint demnach, dass entweder das Kalksalz der Bibromterephtalsäure sich gar nicht in der gewünschten Weise zersetzen lässt, oder dass die Zersetzung erst bei einer so hohen Temperatur stattfindet, dass das entstandene Bibrombenzol sofort zum grössten Theil verbrennt, während der bei weitem geringere Theil durch den Kalk in Phenol verwandelt wird.

Auch vermochte ich es nicht, aus dem Natriumsalz durch Behandeln mit Natronkalk Bibrombenzol darzustellen.

Es wurde jetzt die Säure mit der berechneten Menge Aetzkalk gemischt und der trockenen Destillation unterworfen. 1 Gramm Bibromterephtalsäure, mit 0,18 Gramm frisch geglühtem Aetzkalk (CaO) gemischt, wurde in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre gebracht, diese auf ein Drahtnetz gelegt und mit der Flamme an dem zugeschmolzenen Ende, wo sich die Substanz befand, ganz allmählig auf circa 250 — 280° C. erwärmt und 10 Stunden lang dieser Temperatur ausgesetzt. Nach ungefähr 2 Stunden setzt sich gegen 2 Centimeter von der Substanz entfernt in dem kältern Theile der Röhre eine geringe Menge eines festen Sublimats an, die in den nächsten Stunden sich noch etwas vermehrte. Die Röhre wurde nun hinter dem Sublimat abgeschnitten, dieses

aus der Röhre genommen und untersucht. Es löste sich nicht in Kalilauge, konnte mithin keine sublimirte Bibromterephtalsäure oder Bibrombenzoësäure sein, war ausserdem unlöslich in Wasser, wurde dagegen von Aether und Alkohol gelöst. Sein Schmelzpunkt lag bei 89° C. Auf einem frisch ausgeglühten Kupferdrahtnetz erhitzt gab es eine deutliche Bromreaktion.

Da der Theorie nach bei obiger Destillation ein Bibrombenzol entstehen musste, die Löslichkeitsverhältnisse des erhaltenen Sublimats dieselben waren wie die des festen Bibrombenzols, auch der Schmelzpunkt der gleiche, so unterlag es keinem Zweifel mehr, dass ich festes Bibrombenzol erhalten hatte.

Ich suchte jetzt noch eine grössere Menge dieses festen, zweifach gebromten Benzols zu erhalten, und da die Ausbeute eine sehr geringe war, diese durch Modificirung der Destillation möglichst zu vermehren. Vor Allem war mir daran gelegen zu bewirken, dass sich das Sublimat in grösserer Entfernung von der direkt erwärmten Stelle der Röhre ansetzte, da es, mehrere Stunden der höheren Temperatur ausgesetzt, sich stets zum Theil zersetzte.

Versuch II.

Eine Glasröhre, die an einem Ende in eine Spitze ausgezogen war, wurde auf gleiche Weise wie im vorigen Versuch beschickt, die Substanz in die Nähe der Spitze gebracht, diese abgebrochen, das andere Ende der Röhre mit der Saugpumpe in Verbindung gesetzt und erwärmt. Sobald die Saugpumpe in den Gang gesetzt wurde, musste eine Luftströmung in der Röhre entstehen und hoffte ich, dass durch dieselbe das Sublimat fortgerissen, sich erst im kälteren Theile der Röhre ansetzen würde. Doch diesmal erhielt ich gar kein Sublimat, sondern selbst beim vorsichtigsten Erwärmen gerieth die Mischung in's Glühen und verbrannte.

Versuch III.

Es wurde ebenso wie in Versuch I verfahren, ausserdem aber noch mit der Saugpumpe die Luft ausgesaugt. Diesmal erhielt ich wieder das feste Sublimat von Bibrombenzol, auch hatte es sich etwas weiter von der entwärmten Stelle entfernt abgesetzt, wo es sich bis zum Ende des Versuches hielt, ohne Zersetzung zu erleiden.

Was die Ausbeute betrifft, so schien mir auch hierin der Versuch von etwas besserem Erfolg gewesen zu sein als Nr. I.

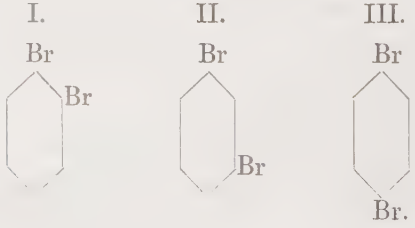
Versuch IV.

In einer ebenso, wie in Versuch II, hergerichteten Röhre wurde die Sublimation vorgenommen, während gleichzeitig aus einem Gasometer Stickstoff durchgeleitet wurde. Es setzte sich bald wieder das feste Sublimat an und zwar so ziemlich in derselben Menge wie beim vorigen Versuch.

Da beim Destilliren im luftverdünnten Raum die Zersetzung der Bibromterephtalsäure am besten vor sich ging, bediente ich mich in Zukunft stets des in Versuch III beschriebenen Verfahrens. Es kommt hierbei vor Allem darauf an, dass man im Anfang ganz allmählig erwärmt und auch später die Temperatur nicht zu sehr steigert (nicht über 300° C.), weil sonst anderweitige Zersetzungen stattfinden, die Substanz leicht in's Glühen geräth und man gar kein Sublimat erhält. Auch ist es nöthig, stets frisch ausgeglühten Kalk anzuwenden, da sich sonst, wie der auftretende Geruch erkennen lässt, phenolartige Körper bilden und kaum Spuren von Bibrombenzol. Mag man auch noch so vorsichtig arbeiten, die Ausbeute ist immer eine sehr geringe. Aus 30 Gramm Bibromterephtalsäure erhielt ich ungefähr 1 Decigramm festes Bibrombenzol. Nachdem ich ungefähr 50 Destillationen gemacht hatte, wurden sämmtliche Röhrchen in

der Nähe des Sublimats abgeschnitten und dieses in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wurde nun, um etwa mitsublimirte Säure zu entfernen, im Scheidetrichter mit wässeriger Kalilauge geschüttelt, letztere ablaufen gelassen und der Aether verdunstet. Als Rückstand blieb eine schmutzig aussehende, von einem grünlichgelben Farbstoff durchdrungene Masse. Diese versuchte ich aus Alkohol umzukrystallisiren, konnte jedoch keine Krystalle erhalten, da, wie sich später zeigte, der anhaftende schmierige Farbstoff die Krystallisation verhinderte. Ich rührte sie nun mit Wasser an, worin der Farbstoff sich löste, decanthirte dasselbe und wiederholte diese Operation so oft, als das Wasser sich noch färbte. Hierauf löste ich das zurückgebliebene feste Bibrombenzol in heissem Alkohol, verdünnte mit Wasser und liess auskrystallisiren. Es schied sich in ziemlich weissen, durchscheinenden Blättchen aus, die sich in Aether und Alkohol lösten und bei 89° C. schmolzen. Um durchaus sicher zu sein, dass die erhaltenen Krystalle aus festem Bibrombenzol bestanden, wurden sie noch auf ihren Bromgehalt untersucht. 0,155 Gramm mit Aetzkalk geglüht und das Brom mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,2455 Gramm Bromsilber, entsprechend 67,39% Brom, während die Berechnung 67,79% Brom verlangt. Es ist demnach auf's Sicherste nachgewiesen, dass das erhaltene Sublimat Bibrombenzol war.

Der Stellung der Bromatome nach sind 3 Isomeren des zweifach gebromten Benzols möglich:



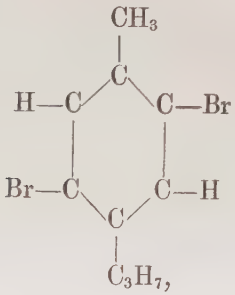
Alle diese Isomeren sind bekannt, zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, eins fest.

Die Stellung der beiden Bromatome im festen Bibrombenzol wies Meyer[1]) evident nach. Derselbe füllte die durch Brom eingenommenen Plätze nach der Fittig'schen Methode mit Methylgruppen aus, und erhielt so einen zwischen 135 und 140° C. destillirenden Kohlenwasserstoff, der den Geruch des Steinkohlentheer-Xylos besass. Da die Eigenschaften der isomeren Xylole selbst nicht auffällig von einander verschieden sind, die bei der Oxydation entstehenden Dicarbonsäuren dagegen charakteristische Verschiedenheiten zeigen, unterwarf V. Meyer den erhaltenen Kohlenwasserstoff der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Er erhielt hierbei ein weisses Pulver, welches in kaltem und heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ganz unlöslich war und bei sehr hoher Temperatur ohne vorhergehende Schmelzung sublimirte. Durch diese Eigenschaften war die erhaltene Säure unzweifelhaft als Terephtalsäure charakterisirt. Auch stimmten die Resultate der Elementaranalyse auf Terephtalsäure. Bekanntlich stehen in der Terephtalsäure die beiden Carboxylgruppen zu einander in der Parastellung, was schon aus ihrer Bildungsweise geschlossen werden kann, da sie durch Oxydation sämmtlicher Biderivate des Benzols mit zwei Kohlenstoffketten, welche zur Parareihe gehören, entsteht. Indem nun V. Meyer vom festen Bibrombenzol zur Terephtalsäure gelangte, durch Austauschung der beiden Bromatome gegen Carboxylgruppen, bewies er mit absoluter Sicherheit, dass sich in ersterem die beiden Bromatome in der Parastellung befinden und, da ich durch Abspaltung der beiden Carboxylgruppen in der Bibromterephtalsäure das feste Bibrombenzol erhielt, so ist damit der Beweis geliefert,

[1]) Annalen 156, S. 281.

dass in dem Bibromcymol die Bromatome ebenfalls in der Parastellung stehen, weil ja aus diesem durch Oxydation mit Salpetersäure die Bibromterephtalsäure entstanden war.

Also gilt für das Bibromcymol die Formel:



in welcher das erste Bromatom zur CH_3-Gruppe, das zweite zum andern festen Rest in Orthostellung steht.

Da mir grössere Mengen der Bibromterephtalsäure zur Verfügung standen, wurden noch nicht bekannte Derivate derselben dargestellt.

Bibromterephtalsäurechlorid

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}COCl\\COCl.\end{matrix}$$

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bibromterephtalsäure geht ziemlich leicht vor sich und genügt schon eine geringe Erwärmung, um die beiden Körper aufeinander reagiren zu lassen. 1 Molekül Bibromterephtalsäure wurde mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid in eine Röhre eingeschmolzen, die Substanzen durch kräftiges Schütteln miteinander gemischt und im Schiessofen während 4 Stunden auf 140° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entströmte derselben das während der Reaktion gebildete Salzsäuregas, während das entstandene Chlorid theils als geschmolzene Masse sich ausgeschieden hatte, theils in dem zugleich entstandenen Phosphoroxychlorid gelöst war. Der ganze Inhalt der Röhre wurde in ein Destillirkölbchen gebracht und das Phosphoroxychlorid im Oelbad bei einer Temperatur von 110—120° C. abdestillirt. Das zurückgebliebene Chlorid löste ich in Schwefelkohlenstoff, filtrirte und liess das Lösungsmittel unter der Luftpumpe verdunsten, wobei es in prachtvollen, gelblich gefärbten Prismen auskrystallisirte.

Die erhaltenen Krystalle schmelzen bei 80—81° C., sind ziemlich beständig und nehmen erst nach längerem Liegen an der Luft durch oberflächliche Säurebildung ein mattes Aussehen an. Sie sind leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroleumäther. Durch kaltes Wasser werden sie ganz allmählig, schneller durch heisses in die Säure übergeführt.

Analyse.

0,247 Gramm Chlorid mit Aetzkalk geglüht und die Halogene mit Silbernitrat gefällt, ergaben 0,456 Gramm Halogensilber, hiervon abgezogen 0,196 Gramm der berechneten Menge Chlorsilber, so bleiben 0,260 Gramm Bromsilber = 44,79% Brom.

Zur Chlorbestimmung wurden 0,271 Gramm einige Zeit mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, nach vollständiger Ueberführung in die Säure mit Wasser verdünnt, wobei das in Alkohol unlösliche bibromterephtalsaure Natron und Chlornatrium sich löste, mit Salpetersäure angesäuert, die dabei sich ausscheidende Bibromterephtalsäure abfiltrirt, das Filter gut ausgewaschen und aus dem Filtrat das Chlor mit Silbernitrat gefällt.

0,271 Gramm ergaben 0,2135 Gramm Chlorsilber = 19,49% Chlor. 0,3425 Gramm im Sauerstoffstrom mit vorgelegter Silberspirale verbrannt ergaben 0,333 Gramm CO_2 = 0,0908 Gramm C = 26,51% C und 0,019 Gramm H_2O = 0,0021 Gramm H = 0,61% H.

Berechnet:	Gefunden:
Br 44,32%	Br 44,79%
Cl 19,66 „	Cl 19,49 „
C 26,32 „	C 26,51 „
H 0,55 „	H 0,61 „

Bibromterephtalsäureamid.

$$C_6H_2Br_2{<}\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2.\end{matrix}$$

Bibromterephtalsäurechlorid wurde in absolutem Aether gelöst und in die Lösung durch Aetzkalk getrocknetes Ammoniakgas geleitet. Nach kurzer Zeit entstand ein weisser Niederschlag von Bibromterephtalsäure-

amid und Chlorammonium. Der Aether wurde nun im Vacuum verdunsten gelassen, das Amid auf ein Filter gebracht, erst mit destillirtem Wasser so lang ausgewaschen bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab und dann noch mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Hierauf wurde es auf Thonplatten gebracht und im Exsiccator getrocknet. Es stellt ein weisses in Wasser, Alkohol, Aether, Petroleumäther und Chloroform unlösliches Pulver dar; in Schwefelkohlenstoff ist es in sehr geringer Menge löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in äusserst feinen Nadeln aus. Beim Erhitzen auf 300° C. verkohlt dasselbe ohne zu schmelzen.

Analyse.

0,2155 Grm. wurden mit Bleichromat, vorgelegter Kupfer- und Silberspirale im Sauerstoffstrome verbrannt. Sie lieferten 0,238 Grm. CO_2 = 0,0649 Grm. C, entsprechend 30,10% C. und 0,043 Grm. H_2O = 0,0047 Grm. H, entsprechend 2,11% H. Bei der Stickstoffbestimmung wurden 0,396 Grm. mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale verbrannt, woraus ein Volumen von 31 ccm Stickstoff erhalten wurde bei einer Temperatur von 14° C. und einem Barometerstand von 745 mm, es berechnet sich hieraus nach der Formel:

$$\frac{V(h-w)}{760(1+0{,}000367\,.\,t)} + 0{,}00125$$

das Gewicht des erhaltenen Volumens Stickstoff zu 0,0356 Grm. = 8,98%.

Zur Brombestimmung wurden 0,2235 Grm. mit Aetzkalk geglüht. Das Brom, mit Silbernitrat gefällt, ergab 0,2612 Grm. Bromsilber, entsprechend 49,85% Brom. Ein Vergleich der für die Formel des Bibromterephtalsäureamids verlangten Zahlen mit den gefundenen ergibt:

Berechnet:		Gefunden:
C	29,81%	30,10%
H	1,86 „	2,11 „
N	8,70 „	8,98 „
Br	49,68 „	49,85 „

Oxydation des Bibromcymols mit Chromsäure in Eisessig.

Wimmel[1]) oxydirte bereits Bibromcymol mit Chromsäurelösung in Eisessig und gelangte zu einer einbasischen Säure, die entweder eine Bibromparatuolpropionsäure

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\text{-}CH_2\text{ . }COOH\end{matrix}$$

oder eine Bibromparapropylbenzoesäure

$$C_6H_2Br_2<\begin{matrix}COOH\\CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3\end{matrix}$$

sein musste. Es konnte sich demnach die Oxydation auf die Propylgruppe geworfen haben und die Methylgruppe unangegriffen geblieben sein, oder der Methylrest wurde in die Carboxylgruppe verwandelt, ohne dass der Proxylrest in Reaktion getreten war. Ich suchte nun dadurch, dass ich mehrere Gramm der Säure darstellte und diese mit Natriumamalgam behandelte, zu einer Säure zu gelangen, deren Constitution bekannt war und mir so näheren Einblick in den Verlauf des Oxydationsprozesses zu verschaffen. Von allen Oxydationsmitteln wirkt Chromsäure am energischsten auf Bibromcymol ein. Löst man Chromsäure in Eisessig und ebenso den Kohlenwasserstoff und mischt beide Lösungen, so tritt starke Erwärmung ein unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure.

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg 1880.

Fällt man nun durch Kochen mit Aetznatron das gebildete Chromxyd, filtrirt ab und versetzt mit Salzsäure, so erhält man eine ganz geringe Trübung d. h. Spuren einer Säure, die, wie meine späteren Untersuchungen ergaben, als die von Wimmel dargestellte sog. Bibromcymolsäure angesehen werden musste.

Bei der Darstellung dieser Säure suchte ich dadurch, dass ich die beiden Agentien in ganz verdünnten Lösungen auf einander reagiren liess, die Einwirkung möglichst zu schwächen und so einer Verbrennung des Kohlenwasserstoffs zu Kohlensäure nach Kräften vorzubeugen. Es ist mir auch gelungen die anfangs erzielte Ausbeute etwas zu vermehren, doch vermochte ich trotz aller Vorsichtsmassregeln nicht zu verhindern, dass der grösste Theil des Kohlenwasserstoffs verbrannte.

Nach folgender Methode habe ich stets die beste Ausbeute erhalten:

Man bringt 10 Grm. Bibromcymol in einen Kolben, löst dieselben in 30 Grm. Eisessig, verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Kork, dessen eine Durchbohrung durch einen Scheidetrichter verschlossen ist, während die andere dazu dient, die beim Prozess entstehende Kohlensäure entweichen zu lassen. In den Scheidetrichter bringt man 10 Grm. Chromsäure in 50 Grm. Eisessig gelöst. Stellt man nun den Apparat auf ein Dampfbad, wartet bis die Kohlenwasserstofflösung die Temperatur des Dampfbades angenommen hat und lässt dann langsam tropfenweise Chromsäurelösung hinzutreten, so tritt direkt beim jedesmaligen Zusammentreffen eines Tropfens der Säurelösung mit dem Kohlenwasserstoff Entfärbung ein. Es dient das Wasserbad dazu, die nöthige Temperatur zu erhalten, um bei der grossen Verdünnung der Agentien überhaupt eine Reaktion herbeizuführen, dann aber auch gewährt es den grossen Vortheil, dass man die Oxydation sich selbst überlassen kann, indem nicht zu befürchten

ist, dass die Temperatur zu hoch steigt, während, wenn man mit blosser Flamme arbeitet, der Prozess stets übermacht werden muss. Nach beendigter Reaktion verdünnt man den Kolbeninhalt mit dem dreifachen Volumen Wasser, lässt über Nacht absitzen, giesst am folgenden Morgen die klare grün gefärbte Flüssigkeit von dem auf dem Boden des Gefässes sitzenden schmierigen, noch unoxydirten Bibromcymol ab. Aus derselben wird durch Kochen mit Soda oder Aetznatron das Chromoxyd gefällt, abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur vollständigen Trübung versetzt.

Am folgenden Tag hat sich dann die Säure theils in langen Nadeln, theils amorph ausgeschieden. Sie wird abfiltrirt, in Soda gelöst, filtrirt und fällt beim Versetzen mit Salzsäure als ziemlich weisser Niederschlag, der noch mit schmierigen Produkten verunreinigt ist. Um sie von letzteren zu trennen, löst man sie wieder in Soda und reinigt sie durch mehrmaliges partielles Fällen und Wiederauflösen, wie ich dies bei der Darstellung der Bibromterephtalsäure beschrieben habe. Hierauf kocht man sie noch mit Aetzbaryt, fällt den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, filtrirt ab und erhält sie aus dem Filtrat durch Fällen mit Salzsäure im reinsten, schneeweissen Zustande.

In kaltem Wasser löst sie sich nur in geringer Menge auf, etwas mehr in heissem, dagegen ist sie leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; aus letzterem krystallisirt sie in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Sie schmilzt bei 153° C.

Verbrennung.

0,1726 Grm. der Säure im Sauerstoffstrom mit Bleichromat und vorgelegter Silberspirale verbrannt, ergaben 0,2362 Grm. CO_2 = 0,0644 Grm. C = 37,41% C und 0,0485 Grm. H_2O = 0,0054 Grm. H = 3,12% H.

Brombestimmung.

0,2134 Grm. mit Kalk geglüht, Brom mit Silbernitrat gefällt, lieferten 0,2495 Grm. AgBr = 49,75% Br.

Berechnet:	Gefunden:
C 37,26%	37,41%
H 3,1 „	3,12 „
Br 49,68 „	40,75 „

Vergleicht man die durch Berechnung erhaltenen Zahlen mit den gefundenen, so ergibt sich, dass letztere gut für die Wimmel'sche Bibromcymolsäure passen.

Um dieser das Brom zu entziehen, wurde sie in der ungefähr zwanzig bis fünfundzwanzigfachen Menge Alkohol, der mit der Hälfte seines Volumens Wasser verdünnt war, gelöst, Natriumamalgam hinzugefügt und bis zur vollständigen Entbromirung geschüttelt, was ungefähr 3 Tage in Anspruch nahm. Die Flüssigkeit wurde hierauf von dem metallischen Quecksilber abfiltrirt, mit Salpetersäure genau neutralisirt und um den Alkohol zu verjagen, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die zurückgebliebene Salzmasse, bestehend aus dem Natriumsalz der entbromten Säure, Bromnatrium und salpetersaurem Natron wurde dann in Wasser gelöst, filtrirt und mit chlorfreier Salpetersäure die entbromte sog. Cymolsäure rein weiss gefällt. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und so lang mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Brom reagirte. Um die Säure auf Brom zu prüfen, wurde eine Probe mit reinem Aetzkalk geglüht, in Salpetersäure gelöst, filtrirt und mit Silbernitrat versetzt. Zur vollständigen Entbromirung war ungefähr die Hälfte mehr als die der Theorie nach erforderliche Menge Natriumamalgam nöthig.

Die erhaltene Säure ist in kaltem Wasser unlöslich

in heissem löst sie sich auf; in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103° C.

Verbrennung.

0,247 Grm. Säure mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, lieferten 0,660 Grm. CO_2 = 0,18 Grm. C = 72,80% C. 0,1755 Grm. H_2O = 0,0195 Grm. H = 7,8% H.

Diese Zahlen sprechen für eine Säure der Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \end{matrix}$ oder $C_6H_2 < \begin{matrix} COOH \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \end{matrix}$ also für eine Säure, in der an Stelle der beiden Brome in der Wimmel'schen Bibromcymolsäure Wasserstoff getreten ist.

Vergleicht man die prozentische Zusammensetzung dieser Säure, ihre Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt etc. mit der Säure, die v. Gerichten [1]) aus Thymol beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid, darauffolgendes Oxydiren mit Salpetersäure und Entfernen des Jods mit Natriumamalgam erhielt, so findet man, dass dieselben in Allem ganz genau übereinstimmen, dass sie identisch sein müssen. v. Gerichten fasst dieselbe als eine Paramethylhydrozimmtsäure auf, da die Schmelzpunkte der beiden bekannten Säuren von der gleichen Molekularformel viel höher liegen (Cuminsäure schmilzt bei 114°, Paranormalpropylbenzoesäure noch circa 20° höher als Cuminsäure. Hiernach ist die durch Oxydation des Bibromcymols mit Chromsäure erhaltene Säure als Paradibromparamethylhydrozimmtsäure anzusehen, da aus derselben durch Austauschen der beiden Bromatome gegen Wasserstoff die Paramethylhydrozimmtsäure entstanden ist und die beiden Bromatome, wie ich früher nachgewiesen habe, ebenfalls in der Parastellung stehen.

Von den Salzen der Paramethylhydrozimmtsäure

[1]) B. B. XI. 1719.

krystallisiren die der alkalischen Erden sehr gut, während die Alkalisalze äusserst leicht löslich und nur sehr schwierig krystallisirt zu erhalten sind.

Bariumsalz.

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\end{cases}>Ba$$
$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\\CH_2\end{cases}>$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure mit Bariumcarbonat und Wasser unter beständigem Umrühren gekocht, Kohlensäure eingeleitet, um etwa gebildetes basisches Salz zu zersetzen, durch Aufkochen der gelöste saure, kohlensaure Baryt gefällt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte es in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und krystallisirt ohne Krystallwasser.

0,178 Grm. des Salzes 5 Stunden auf 110° C. erhitzt, behielten ihr Gewicht constant.

Dieselbe Menge im Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure abgeglüht, ergaben 0,092 Grm. $BaSO_4$, was einem Gehalt von 29,75% Ba entspricht.

Berechnet:	Gefunden:
29,58% Ba	29,75% Ba.

Calciumsalz.

Dieses Salz erhielt ich in ähnlicher Weise wie das vorhergehende durch Kochen von kohlensaurem Kalk mit der Säure und Wasser. Es löst sich leicht im Wasser und krystallisirt beim Eindampfen der Lösung in

schönen, feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0,127 Grm. bis zum constant bleibenden Gewicht auf 110° C. erhitzt, verloren 0,01 Grm. = 7,87% = 2 Mol. H_2O.

Bleisalz.

Auch dieses Salz stellte ich durch Kochen des Carbonats mit der Säure dar. Es entsteht hierbei stets basisches Salz, das durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt werden muss. In Wasser ist es schwerer löslich als die vorhergehenden und krystallisirt aus demselben in sehr kleinen Krystallen, die sich beim Betrachten mit der Lupe als äusserst feine, kurze Nadeln zu erkennen gaben.

Natriumsalz.

Das Natriumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Natriumcarbonatlösung erhalten. Es ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus demselben, wenn auch sehr schwierig, in langen, dünnen Nadeln. In Alkohol löst es sich ebenfalls leicht auf.

Silbersalz.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung fällt das Silbersalz als weisser Niederschlag aus. Dasselbe wurde mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator auf Thonplatten getrocknet. In kaltem Wasser ist es unlöslich, während es in kochendem Wasser sich nur ganz all-

mählig und in sehr geringen Quantitäten auflöst. Verdunstet man die wässerige Lösung, so scheidet es sich als dünnes Häutchen auf der Oberfläche aus.

Um das Silber quantitativ zu bestimmen, wurden 0,1045 Grm. des Salzes längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser verdünnt, nach dem Erkalten die ausgeschiedene Säure abfiltrirt und gut ausgewaschen. Das Filtrat, mit Salzsäure versetzt ergab 0,0555 Grm. AgCl = 39,97% Ag.

0,1 Grm. im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,1635 Grm. CO_2 = 0,0445 Grm. C = 44,59% C und 0,0395 Grm. H_2O = 0,0044 Grm. H = 4,38% H.

Berechnet:	Gefunden:
39,85% Ag	39,97% Ag
44,28 „ C	44,59 „ C
4,05 „ H	4,38 „ H.

Vorstehend beschriebene Untersuchungen wurden im hiesigen Universitäts-Laboratorium auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Möge es mir erlaubt sein, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus und Herrn Professor Dr. C. Willgerodt, für die mir bei meinen Arbeiten jederzeit in der liebenswürdigsten Weise gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1884.

Eugen Kirsch.